

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53-111336

⑪Int. Cl. ²	識別記号	⑫日本分類	⑬公開
C 09 D 3/82		24(3) B 817	昭和53年(1978) 9月28日
C 08 G 77/14		24(3) C 9	発明の数 1
C 08 J 7/04 //		26(5) L 1	審査請求 未請求
C 09 D 5/00		25(5) K 111	
G 02 B 1/10		104 A 7	(全 7 頁)
		6737-48	
		7365-48	
		6779-45	
		6365-47	
		7244-23	

⑭コーティング用組成物

⑮特 願 昭52-26109
⑯出 願 昭52(1977) 3月11日
⑰発明者 鈴木正治
大津市園山一丁目1番1号 東
レ株式会社滋賀事業場内
同 谷口孝

大津市園山一丁目1番1号 東
レ株式会社滋賀事業場内
⑱発明者 山岸英樹
大津市園山一丁目1番1号 東
レ株式会社滋賀事業場内
⑲出願人 東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目
2番地

明細書

1. 発明の名称 コーティング用組成物
2. 特許請求の範囲
 - (A) エポキシ基並びにシラノールおよび／またはシロキサン基の両者又は一方を含有する化合物群から選ばれた1種または2種以上の混合物(ただし、いずれの場合にもエポキシ基並びにシラノールおよび／またはシロキサン基の両者が同一分子中もしくは各々異なる分子中に含まれるよう選択される)
 - (B) 粒径1ないし100ミリミクロンのシリカ微粒子、および
 - (C) 一般式 $A^1-X_nY_{n-1}$ (XはO L (Lは低級アルキル)、Yは一般式 M^1COCH_2COH 、 COM^2 (M¹、M²はいずれも低級アルキル)で示される化合物に由来する配位子および一般式 $M^1COCH_2COOM^2$ (M¹、M²はいずれも低級アルキル)で示される化合物に由来する配位子から選ばれる少なくとも1つであり、nは0、1もしくは2である)

で示されるアルミニウムキレート化合物から主としてなるコーティング用組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は表面硬度、耐摩耗性、可とう性、透明性、帯電防止性、染色性、耐熱性などのすぐれたコーティング用組成物に関するものである。

プラスチック成形品は軽量、易加工性、耐衝撃性などの長所を活かして多量に使用されているが反面、硬度不十分で傷がつきやすい、溶媒に侵されやすい、帯電してほこりを吸引する、耐熱性が不十分などの欠点があり、めがねレンズ、窓ガラス用シートなどに適用するためには無機ガラスにくらべ実用上不満足であつた。

これら欠点の改良手段として高硬度物質のコーティング方法について数多くの提案が行なわれているが、十分満足できるものは得られていないのが実情である。

たとえばブチルシリケートなどの四アルコキシケイ素、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリアルコキシシランなど3官能性シランの加水分解

組合物の組合せによるコーティング組成物がすでに製品化されており、サングラスレンズなどに利用されているが、表面硬度が高い反面可とう性が不十分で、応力下で80℃以上に加熱されたり、屋外に暴露されたりすると表面に亀裂を発生する欠点があり、窓材などシビアな用途には不適当であつた。

また特開昭50-60674、69184、および66670号にはエポキシ基含有アルコキシシランにルイス酸またはその錯合体、ブレンストッド酸を混合して得られる高硬度塗料が示されているが、これらは塗料のポットライフの点で致命的な欠点があり、硬化にも長時間を要するので実用的とはいえない。

本発明者らはさきにエポキシ基含有アルキルトリアルコキシシランの加水分解物とホウフツ化亜鉛、ホウフツ化スズあるいは三フツ化ホウ素・アミニコンプレックスからなるコーティング用組成物を提案した(特開昭49-177529号)が、該組成物は塗膜の耐水性が不十分で熱水に浸漬す

-3-

キル)で示される化合物に由来する配位子および一般式 $M'COCH_2COOM'$ (M', M'' はいずれも低級アルキル)で示される化合物に由来する配位子から選ばれる少なくとも2つであり、 n は0、1もしくは2である)で示されるアルミニウムキレート化合物から主としてなるコーティング用組成物である。

ここで、(A)成分のエポキシ基並びにシラノールおよび/またはシロキサン基の両者又は一方を含有する化合物群とは、

- ① 分子内にエポキシ基並びにシラノールおよび/またはシロキサン基を含む化合物。
- ② シラノールおよび/またはシロキサン基を含む化合物、および、
- ③ エポキシ化合物

を云う。

上記①の分子内にエポキシ基並びにシラノールおよび/またはシロキサン基を含む化合物とは、一般式

-5-

特開昭53-111336 (2)
ることにより硬度が低下する、あるいは長時間高溫下にさらされると塗膜が黄変するなどの欠点がある。

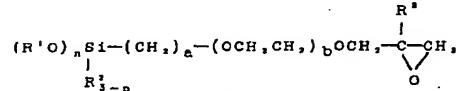
本発明者らはこれらの問題の改善について鋭意研究した結果、以下に詳述する本発明組成物がこれらの問題点を一挙に解決するためにきわめて有用なことを見いだし、本発明を完成した。

すなわち、本発明は

- (A) エポキシ基並びにシラノールおよび/またはシロキサン基の両者又は一方を含有する化合物群から選ばれた1種または2種以上の混合物(ただし、いずれの場合にもエポキシ基並びにシラノールおよび/またはシロキサン基の両者が同一分子中もしくは各々異なる分子中に含まれるよう選択される)
- (B) 粒径1ないし100ミリミクロンのシリカ微粒子、および
- (C) 一般式 $A^2-X_nY_3$ 。

(X は OL (L は低級アルキル)、 Y は一般式 $M'COCH_2COOM'$ (M', M'' はいずれも低級アル

-4-



(ただし、 R' は C_{1-6} のアルキル、アルコキシアルキル、 R'' は C_{1-6} のアルキルまたはアリール、 R' は水素またはメチル基、 n は2または3、 a は1~6、 b は0~2である)で表わされる化合物またはその加水分解物である。かかる化合物の具体的な代表例としては、マークリシドキシプロピルトリメトキシシラン、マークリシドキシプロピルメチルジメトキシシランが挙げられる。

前記②のシラノールおよび/またはシロキサン基を含む化合物としては、メチルシリケート、エチルシリケート、イソプロピルシリケート、 n -ブロピルシリケート、 $tert$ -ブチルシリケート、 sec -ブチルシリケート、 $tert$ -ブチルシリケートなどの四アルコキシケイ素の加水分解物、あるいはメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラ

-6-

ン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン、クロロプロビルトリメトキシシランなどのアルキルトリアルコキシシラン、アルキルトリアシロキシシラン、アルケニルトリアルコキシシラン、アルケニルトリアシロキシシラン、アリールトリアルコキシシランで表わされるケイ素化合物の加水分解物、あるいはジメルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシランなどのジアルキル、ジアリールあるいはアルキルアリールジアルコキシシランの加水分解物などをあげることができる。

これらケイ素化合物の加水分解物は純水または塩酸あるいは酢酸などの酸性水溶液を添加、搅拌することによって製造される。

加水分解に際してはアルコール、アルコキシアルコール、酢酸などの有機カルボン酸などが生成してくるので無溶媒で加水分解することが可能である。さらには適当な溶媒にケイ素化合物を混合

-7-

ノールあるいは(ボリ)エチレングリコール、(ボリ)プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセロール、ソルビトールなどの多価アルコールとエピクロヒドリンから得られるポリグリシルエーテル、エポキシ化植物油、ノボラック型フェノール樹脂とエピクロルヒドリンから得られるエポキシノボラック、フェノールフタレインとエピクロルヒドリンから得られるエポキシ樹脂、さらにはクリシジルメタクリレートとメチルメタクリレートなどのアクリル系モノマーあるいはステレンなどとの共重合体などがあげられる。

本発明の(B)成分である粒径1ないし100ミリミクロンのシリカ微粒子としては、精製四塩化ケイ素の燃焼によって製造される親水性または疏水性の乾燥粉末も使用可能であるが、本発明にとくに有効なのは一般に“シリカゾル”と呼ばれる高分子量無水ケイ酸を水またはアルコール系溶媒に分散させたコロイド溶液であり、周知の方法で製

-8-

させた後、加水分解することもできる。また目的に応じて無溶媒で加水分解した後、生成するアルコール、アルコキシアルコールあるいは酢酸などの有機カルボン酸および水を加熱および/または減圧下に適当量除去して使用することも可能であるし、その後に適当な溶媒を添加することにより実質的に溶媒を置換することも可能である。溶媒としてはアルコール、エステル、エーテル、ケトン、ハログン化炭化水素あるいはトルエンなどの芳香族系などの溶媒が目的に応じて種々使用可能であり、必要に応じて混合溶媒を使用することもできる。

前記③のエポキシ化合物としては、塗料、注型用などに広く実用されているもので、たとえば過酸化法で合成されるポリオレフィン系エポキシ樹脂、シクロベンタジエンオキシドやシクロヘキセンオキシドあるいはヘキサヒドロフタル酸とエピクロルヒドリンから得られるポリグリシルエステルなどの脂環式エポキシ樹脂、ビスフェノールAやカテコール、レゾルシノールなどの多価フェ

-8-

造され、市販されているものである。本発明の目的には、平均粒子径5ないし30ミリミクロンで、適当な酸を添加して弱酸性としたものがとくに有用である。

本発明の(C)成分である一般式 $\text{Al}(\text{X}_1\text{Y}_2)_n$ で示されるアルミニウムキレート化合物としては、各種の化合物をあげ得るが、組成物への溶解性、安定性、硬化触媒としての効果などの観点からとくに好ましいのは、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート、アルミニウムージューブトキシドーモノエチルアセトアセテート、アルミニウムージューブロボキシドーモノメチルアセトアセテートなどである。これらは2種以上を混合して使用することも可能である。

本発明組成物には、塗布時におけるフローを向上させ、塗膜の平滑性を向上させて塗膜表面の摩擦係数を低下させる目的で界面活性剤を使用することも可能であり、とくにジメチルシロキサンとアルキレンオキシドとのブロックまたはグラフト

-237-

-10-

共重合体などが有効である。また染顔料や充てん剤を分散させたり、有機ポリマーを溶解させて、塗膜を着色したり、塗布性、基材との密着性、物性向上などコーティング剤としての実用性を改善させることも容易に可能である。

さらに耐候性を向上させる目的で紫外線吸収剤、また耐熱劣化向上法として硬化防止剤を添加することも容易に可能である。

本発明組成物を適用する被コーティング物としては、ポリメチルメタクリレート、およびこれらの共重合体、アクリロニトリル-エチレン共重合体、ポリカーボネート、セルロースアセテート、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、CR-39（ジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体）などのプラスチック成形品、フィルム、あるいは無機ガラス、木材、金属性品などがあげられる。

塗布手段としては刷毛塗り、浸漬塗り、ロール塗り、スプレー塗装、流し塗りなどの通常に行な

-11-

れる。また熱変形温度の比較的低い熱可塑性樹脂に塗布し、その後に高温に加熱する場合は鋳型など適当な支持物を使用することにより変形を防止しつつ、硬化時間を短縮することも可能である。

以上のようにして本発明により得られる塗膜あるいは成形品は透明で硬度とくに耐スクラッチ性がすぐれ、スチールウールなどの硬い材料で強く摩擦してもほとんど傷がつくことなく、プラスチック成形品の問題点であつた使用中ににおける引っかき傷による外観低下を起こすことがないので商品価値の著しく高い物品の製造に応用可能である。

さらに、本発明による塗膜または注型品は、上記耐スクラッチ性のほかに、従来実用化されているポリシロキサン系硬質コーティング用組成物では得ることが困難な特性として、

- (1) 伸びが大きく、基材がたわんでも塗膜表面の亀裂発生の危険が著しく小さい。
- (2) 硬化時の収縮が小さくとくに薄いフィルムに塗布するときカールなどのトラブルがない。
- (3) 帯電防止性がすぐれ、汚れ防止効果がある。

-13-

特開昭53-111336(4)
われる塗装方法が容易に使用可能である。また本組成物を鋳型に塗布した後基材原料を注形重合する方法あるいは本組成物を塗布したプラスチック基材を鋳型と密着させて加熱硬化を完結させる方法などをとることも可能である。

本発明における成分(B)の添加量は成分(A)1重量部に対し、0.1~5重量部、好ましくは0.1~2重量部が適当で、これより少なくては添加の効果が小さいし、これ以上ではクラックなどの欠陥を生ずる危険が増大する。

また成分(C)の添加量は成分(A)と成分(B)の合計1重量部当たり0.0001~0.5重量部、とくに好ましくは0.0005~0.1重量部が適当であり、これより少なくては硬化不十分となるし、一方これ以上では塗膜あるいは樹脂の透明性の低下などの欠陥を生ずる。

本発明組成物の硬化は主として加熱処理することによつて行なわれるが、加熱温度は従来の熱硬化性樹脂組成物の場合よりもかなり広範囲で使用でき、50~250°Cで十分に良好な結果が得ら

-12-

- (4) 分散染料による染色が可能である。
- (5) 表面反射率が大きい。
- (6) 金属蒸着膜などの接着性が良好である。
- (7) 表面のすべり特性が良好である（摩擦係数が低い）。
- (8) 型に圧着してキュアする場合の離型性が良好である。

本発明の趣旨を明確にするため次に実施例を掲げるが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお例中の部数及び%は重量による。

実施例1

(1) ヤーグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン加水分解物の調製

回転子を備えた反応器中にヤーグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン248部を仕込み、マグネチックスターラーを用いて激しく搅拌しながら、0.5規定塩酸水溶液36部を一度に添加した。添加直後は不均一溶液であつたが、添加後数分以内で発熱をともないながら均一な無色透明溶液になつた。さらに搅拌を1時間継続した後攪

-14-

-238-

拌を停止し、1昼夜放置、熟成した。得られた加水分解組合物の固体分(90℃の熱風乾燥機中で2時間放置後の残存物)は61.3%であつた。

(2) 塗料の調製

成分(A)として前項加水分解物 50部(固体分換算)、成分(B)としてメタノール分散コロイド状シリカ(日産化学製造)メタノールシリカゾル(固体分濃度30%)50部(固体分換算)、成分(C)としてアルミニウムアセチルアセトネット4.5部を混合し、さらに得られる塗料に対しシリコーン系界面活性剤0.04%およびフェニハセロソルブ5%を混合、搅拌して塗料とした。塗料の固体分濃度39%、B型粘度計による粘度(20℃)は4.5センチボイズであつた。本塗料は20℃で1ヶ月間貯蔵した後も、粘度が1.0センチボイズ上升した以外全く変化がなく安定であつた。

(3) 塗布および評価

前項塗料をポリメチルメタクリレート射出成形サングラスレンズ(直径7.5mm、厚み2mm、三菱レイヨン社製"アクリベット"VHを使用)に表

-15-

分散染料(三菱化成社製"ダイアセリトンファストネーピーブルー"2B)0.5部、分散剤(ボリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)0.025部を水100重量部に分散溶解させた染色浴を用い、80℃、15分間染色した。極めて薄色に染色され、日光、摩擦、昇華、有機溶媒、熱水に対する堅牢度も実用上満足であつた。

実施例2

アーチリシドキシプロピルメチルジエトキシラン8.2.2部、ビニルトリエトキシンラン3.4.7部、0.05規定塩酸水溶液21.0部を回転子を備えた反応器中に仕込み、20℃でマグネチックスターラーを用いて1時間激しく搅拌し、加水分解を完結させる。これにメタノール分散コロイド状シリカ(日産化学社製)メタノールシリカゾル(固体分30%)2.23部、エポキシ化合物(長瀬産業製"デナコール"EX-320、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル)1.176部、アルミニウムアセチルアセトネット7.2部、ジクロロエタン2.56部、トリクロロエチレン

-17-

特開昭53-111336(5)
塗法で引上速度20cm/分の条件で塗布し、90℃の熱風乾燥機で2時間加熱キュアした。

硬化後の性能試験結果はつきのとおりであつた。

(1) 耐摩擦試験

スチールウール#0000で塗膜表面を摩擦し傷のつきにくさを調べた。強く摩擦してもほとんど傷がつかなかつた。

(2) 外観

肉眼観察で透明度、塗布ムラの有無などをしらべた。眼鏡レンズとして十分良好な外観を示した。

(3) 密着性

塗膜面にセロハン粘着テープ(商品名"セロテープ"ニチバン製品)を強くはりつけ、90°方向に急速にはがし、塗膜はくりの有無を調べた。全く異状が認められなかつた。

(4) 耐熱水性

80℃の熱水に1時間没入した後、切へいに示した試験を行なつた。変化は全く認められなかつた。

(5) 染色性

-16-

2.07.2部、シリコーン系界面活性剤0.29部を加え、搅拌混合して均一な塗料とした。固体分38%、B型粘度計による粘度(20℃)は4.9センチボイズであつた。

上記塗料を用い、ポリメチルメタクリレートキャスト重合板(住友化学社製"スミベックズ")3mm厚を浸漬塗りし(引上速度20cm/分)。直ちに93℃の熱風乾燥機に入れて2時間乾燥・キュアを行なつた。

得られたコーティング物を実施例1と同様の方法で評価した結果、耐摩擦試験、外観、密着性、耐熱水性ともきわめて良好であつた。また室温で機械的に曲げたとき基材が破断するまで皮膜にクラックは認められず、150℃に加熱して、直径7.5mmのマンドレルに押しつけて変形させたときも塗膜に異状を生じなかつた。

実施例3

(1) アーチリシドキシプロピルメチルジエトキシラン加水分解物の調製

回転子を備えた反応器中にアーチリシドキシ

-239-

-18-

ロビルメチルジメトキシシラン 220 部を仕込み、マグネチックスターを用いて激しく攪拌しながら、0.01 規定塩酸水溶液 30 部を一度に添加した。添加後数分で発熱をともないながら均一で無色透明の溶液になつた。さらに攪拌を 1 時間継続し、その後攪拌を停止して 5℃ の冷蔵庫中に 1 時間放置して加水分解物を得た（以下 H-GMS と略称する）。

(2) 塗料の調製

前記加水分解物 H-GMS（固体分 68% を含む）100 部に、約 1.5 μ の粒径のシリカ微粒子 4.75% を含む、pH 3~4 の水性コロイダルシリカ（日産化学製・スノーテックス-0）の濃縮物 1432 部、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネット 68 部、エチルアルコール 288 部を添加混合し、塗料とした。

(3) 塗布およびキュア

中性洗剤／水で十分洗浄乾燥した架橋アクリル樹脂レンズ素材に、(2)で得られた塗料を 5% / 分

-19-

リメトキシシランを 0.01 N 塩酸水溶液で加水分解して得られた加水分解物（固体分 68% を含む）100 部に、約 1.5 μ の粒径のシリカ微粒子 20% を含む、pH 3~4 の水性コロイダルシリカ分散液（日産化学製・スノーテックス-0）384 部、"デナコール BX-314"（長瀬産業製エボキシ化合物）58 部、アルミニウムアセチルアセトネット 8 部、シリコーン系界面活性剤 Q32 部、イソプロピルアルコール/n-ブチルアルコール = 2 / 1 混合液 90 部を添加配合した塗料固体分塗布厚さが 3 μ になるようにロール塗布し、150℃、1 分間乾燥硬化したのち連続的に巻取つた。作業性にすぐれ、平面性、透明性は良好であつた。密着性、ステールワール摩擦テスト、耐熱水性、耐薬品性とも満足な結果を示した。

塗布面を外側にして円柱外径 3 μ の円柱に巻きつけたとき、クラックの発生はなく、可撓性に著しくすぐれていた。またサンシヤインカーボンウエザオメーター 200 時間照射後の性能低下およびクラックの発生は全く認められなかつた。

-21-

特開昭53-111336(6)
の引上げ速度で浸漬塗りし、熱風乾燥器 120℃、2 分間キュア後、直ぐに 100℃ にあらかじめ加熱した金型（R 値は凸面 8.249、凹面 9.899 である）に投入し、1000 kg/cm² の圧力でプレスし、220℃ まで金型を昇温した。220℃ で 5 分間保持した後、加圧下に 50℃ まで冷却して取り出した。

(4) 評価結果

(3)で得られたレンズはステールワール + 0.000 で強く摩擦してもほとんど傷がつかなかつた。また透明度良好で、光学ひずみ、塗膜中の異物等は肉眼ではまつたく見いだせなかつた。さらに得られたレンズを 80℃ の分散染料（チバガイギ糊製サフアイアブルー）からなる染浴に 10 分間浸漬したところ、良好な染色レンズが得られた。

実施例 4

厚さ 50 μ の 2 軸延伸ポリエチレンテフレートフィルム（東レ糊製・ルミラー）の片面にアクリル酸エステル共重合体を主剤とする接着促進剤を設けたのち、アーチリシドキシプロピルト

-20-

A S T M D-1896 による塗膜面どうしの摩擦係数は静摩擦 0.20、動摩擦 0.15 であり、良好なすべり性を有していた。これに対し、該実施例からコロイダルシリカを除いたときの摩擦係数は 8 以上であつた。

実施例 5

実施例 4において、コロイダルシリカとして、約 4.5 μ の粒径の SiO₂ 20% を有し、pH 4 の水性コロイダルシリカ分散液 384 部および SiO₂ 30% を有するメタノールコロイダルシリカ 256 部を使用したところ、実施例 1 と同様の結果が得られた。

実施例 6

実施例 4 のケイ素化合物にアーチリシドキシプロピルメチルジエトキシシランの塩酸水溶液による加水分解物を 20 部添加したケイ素化合物を使用して、実施例 4 に準じて横幅フィルムを得た。該横幅フィルムの塗膜を分散染料サフアイヤーブル-40（チバガイギ糊製）の 0.5% 水溶液からなる染浴に 80℃、10 分間浸漬を行なつたと

-22-

-240-

特開昭53-111336 (7)

ろ、良好な均一染色層を有する横層フィルムが得られた。密着性およびスチールウール摩擦の低下は認められなかつた。

特許出願人 東レ株式会社